

Évolution d'un système physico-chimique

EXERCICES

Exercice 4 : Autour du soufre

1/ A l'état initial, il y a $m = 0,30$ g de soufre. On sait que la quantité de matière de soufre n_S sera

$$n_S = \frac{m}{M_S} = \frac{0,30}{32,1} = \underline{9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

Par ailleurs, l'air peut être considéré comme un gaz parfait, on a donc $PV = n_{air}RT$ avec n_{air} la quantité de matière totale de gaz.

On a donc

$$n_{air} = \frac{PV}{RT} = \frac{1,0 \cdot 10^5 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times (25 + 273)} = \underline{4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

80% de cette quantité de matière correspond au diazote et 20% au dioxygène.

On a donc

$$n_{O_2} = 0,2 \times n_{air} = \underline{8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} \text{ et } n_{N_2} = 0,8 \times n_{air} = \underline{3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

2/ Dressons le tableau d'avancement de la réaction :

	S(s)	+	O ₂ (g)	=	SO ₂ (g)
Etat initial	$n_S = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$n_{O_2} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		0
Etat final	$n_S - \xi_f$		$n_{O_2} - \xi_f$		ξ_f

Comme les nombres stoechiométriques sont égaux, le réactif limitant est celui qui est apporté en plus petite quantité de matière initiale : il s'agit du dioxygène. Comme c'est un gaz, alors la réaction est forcément équilibrée, mais compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre, on pourra malgré tout la considérer quasi-totale.

3/ A chaque instant t on a

$$n_{gaz}(t) = n_{O_2}(t) + n_{SO_2}(t) + n_{N_2}(t) = n_{O_2} - \xi(t) + \xi(t) + n_{N_2} = n_{O_2} + n_{N_2} = n_{air}$$

La quantité de matière de gaz est donc constante, tout comme la pression d'après la loi des gaz parfaits.

4/ Le dioxygène est le réactif limitant, donc

$$\xi_f = n_{O_2} = \underline{8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

On a donc à l'état final :

$$n_{S,f} = 9,3 \cdot 10^{-3} - 8,0 \cdot 10^{-3} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{d'où } m_f = n_{S,f} \cdot M_S = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 32,1 = \underline{4,1 \cdot 10^{-2} \text{ g}}$$

Par ailleurs, on a $n_{SO_2,f} = \xi_f = 8,0 \cdot 10^{-3}$, dont on peut déduire

$$p_{SO_2,f} = \frac{n_{SO_2,f}}{n_{air}} P = \underline{0,20 \text{ bar}}$$

Pour déterminer la pression partielle de O₂ (qui ne peut être exactement nulle puisque la réaction est équilibrée, bien que très favorisée), on utilise la loi de Guldberg et Waage :

$$K^0 = Q_{r,eq} = \frac{\frac{p_{SO_2,f}}{p^0}}{1 \times \frac{p_{O_2,f}}{p^0}} \quad \text{d'où} \quad p_{O_2,f} = \frac{p_{SO_2,f}}{K^0} = \underline{5 \cdot 10^{-54} \text{ bar}}$$

Cette pression partielle est bien très négligeable devant la pression partielle de SO₂, ce qui valide l'hypothèse de réaction quasi-totale.

Enfin, la pression partielle de diazote n'a pas changé : $p_{N_2} = \underline{0,8 \text{ bar}}$

5/ D'après la loi de Guldberg et Waage, on a

$$K^0 = Q_{r,eq} = \frac{\left(\frac{p_{SO_3,f}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{SO_2,f}}{p^0}\right)^2 \left(\frac{p_{O_2,f}}{p^0}\right)} = \frac{p_{SO_3,f}^2 p^0}{p_{SO_2,f}^2 \cdot p_{O_2,f}}$$

Or, on sait que $p_{SO_3} = \frac{n_{SO_3}}{n_{tot}} P$ où n_{tot} est la quantité de matière totale des gaz.

Dressons le tableau d'avancement de la réaction :

	2 SO ₂ (g)	+	O ₂ (g)	=	2 SO ₃ (g)
Etat initial	$n_{SO_2,i}$		$n_{O_2,i}$		0
Etat final	$n_{SO_2,i} - 2\xi_f$		$n_{O_2,i} - \xi_f$		$2\xi_f$

On a donc

$$n_{tot,f} = n_{SO_2,i} - 2\xi_f + n_{O_2,i} - \xi_f + 2\xi_f + n_{N_2} = n_{tot}(0) - \xi_f$$

(avec $n_{tot}(0) = 100$ mol).

Ainsi, on a $p_{SO_3,f} = \frac{2\xi_f}{n_{tot}(0) - \xi_f} P$, $p_{SO_2,f} = \frac{n_{SO_2,i} - 2\xi_f}{n_{tot}(0) - \xi_f} P$ et $p_{O_2,f} = \frac{n_{O_2,i} - \xi_f}{n_{tot}(0) - \xi_f} P$.

$$K^0 = \frac{\left(\frac{2\xi_f}{n_{tot}(0) - \xi_f} P\right)^2 p^0}{\left(\frac{n_{SO_2,i} - 2\xi_f}{n_{tot}(0) - \xi_f} P\right)^2 \frac{n_{O_2,i} - \xi_f}{n_{tot}(0) - \xi_f} P} = \boxed{\frac{4\xi_f^2 (n_{tot}(0) - \xi_f) p^0}{(n_{SO_2,i} - 2\xi_f)^2 (n_{O_2,i} - \xi_f) P}}$$

6/ $K^0 = 1, 2 \cdot 10^{10} \gg 10^4$, donc on peut supposer la réaction quasi-totale. SO₂ est le réactif limitant (introduit en plus petite quantité et ayant un coefficient stœchiométrique plus grand que celui de O₂). On peut donc calculer $\xi_f = \frac{n_{SO_2,i}}{2} = 3,5$ mol.

Or, on a

$$K^0 = \frac{4\xi_f^2 (n_{tot}(0) - \xi_f) p^0}{n_{SO_2,f}^2 (n_{O_2,i} - \xi_f) P}$$

donc

$$n_{SO_2,f} = \sqrt{\frac{4\xi_f^2 (n_{tot}(0) - \xi_f) p^0}{K^0 (n_{O_2,i} - \xi_f) P}} = \underline{2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

On a bien $n_{SO_2,f} \ll \xi_f$, ce qui justifie l'approximation.